

Anisotropie Mécanique d'Elastomères Cristaux-Liquide

Daniel Rogez⁽¹⁾, Heino Finkelmann⁽²⁾ & Philippe Martinoty⁽¹⁾

(1) Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, UMR n°7507 ULP-CNRS,
2 rue Boussingault 67000 Strasbourg, France

(2) Institut für Makromolekulare Chemie, Stephan-Meier-Str. 31,
79104 Freiburg, F.R. Germany.

daniel.rogez@ldfc.u-strasbg.fr

Résumé :

Nous présentons une étude du module de cisaillement complexe d'élastomères cristaux-liquides mono-domaines à chaînes latérales, réalisée à l'aide d'un piezo-rhéomètre. Cette technique permet d'effectuer des mesures dans un domaine étendu de fréquence et d'appliquer des déformations de très faible amplitude à l'échantillon. Nous montrons que la réponse mécanique des matériaux peut être décrite simplement par le modèle de de Gennes et que nos mesures ne fournissent aucune indication en faveur de l'élasticité molle ou semi-molle de ces matériaux.

Abstract :

We study the complex shear modulus of mono-domain side-chain liquid-crystalline elastomers by means of a piezo-rheometer. This technique allows measurements to be taken over a wide frequency range by applying very slow strains to the sample. We show that the mechanical response of the materials can simply be described by de Gennes' model and that there is no evidence for soft or semi-soft elasticity.

Mots clés : Elastomères cristaux-liquides; rhéologie ; élasticité linéaire

1 Introduction

Les élastomères cristaux liquides constituent une nouvelle classe de matériaux qui combinent les propriétés élastiques des caoutchoucs et les propriétés optiques des cristaux liquides [Brand et al. (2006)]. Ils sont obtenus en reliant chimiquement des chaînes de polymères cristaux liquides au moyen d'un agent de réticulation. L'introduction de ces liaisons empêche l'écoulement des chaînes lorsque celles-ci sont soumises à une déformation mécanique et confère ainsi aux composés réticulés un caractère élastique. Les groupes mésogènes peuvent être macroscopiquement désorientés ou orientés dans la phase cristal liquide et former ainsi des élastomères poly-domaines ou mono-domaines. Ces derniers ont la propriété remarquable de changer de forme, par effet thermique, à la transition nématique-isotrope. Cette propriété peut conduire à de nombreuses applications potentielles, en particulier dans le domaine des actionneurs mécaniques ou "muscles artificiels".

D'un point de vue fondamental, ces matériaux soulèvent des questions relatives à leurs interactions entre le directeur (qui définit l'orientation macroscopique des mésogènes) et le réseau polymère. La question essentielle est de savoir si ces matériaux peuvent être décrits par le modèle de de Gennes (1980), qui ne fait pas référence à la manière dont les élastomères sont formés ou, par le concept d'élasticité molle, introduit par Lubensky [Golubovic et al (1989)], qui prédit un changement de forme sans coût d'énergie. Cette dernière approche s'applique aux élastomères mono-domaines formés spontanément à partir d'un élastomère isotrope par rupture spontanée de symétrie. En pratique, les élastomères mono-domaines sont obtenus par l'action

d'un champ d'orientation du directeur. En conséquence, ils ne présentent pas d'élasticité molle idéale, mais une élasticité semi-molle. D'autres questions portent sur la séparation des échelles de temps associées à la relaxation du directeur et à la relaxation du réseau, ou encore sur l'application du principe de superposition temps-température.

Dans cet article, nous présentons une étude des propriétés mécaniques de cisaillement d'un élastomère cristal liquide mono-domaine, effectuée au moyen d'un dispositif de piézorhéologie et montrons que ses propriétés peuvent être décrites par le modèle de de Gennes, sans faire appel au concept de l'élasticité semi-molle.

Avant d'exposer et de discuter ces résultats, nous présentons brièvement les systèmes étudiés et la technique de rhéologie utilisée et faisons un bref rappel des prédictions théoriques au sujet de l'interaction directeur-réseau.

2 Partie expérimentale

2.1 Echantillons étudiés

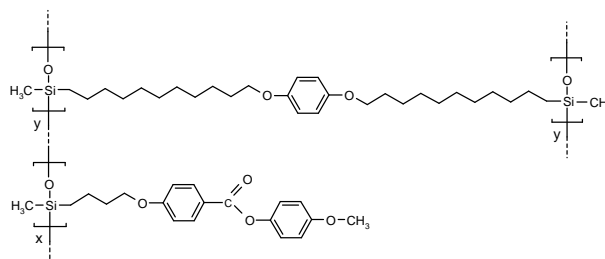


Fig.1 : Structure chimique des élastomères nématiques

L'élastomère nématique étudié a été synthétisé à l'Institut für Makromolekulare Chemie, Freiburg, en utilisant la méthode décrite par Küpfer et al (1991). L'échantillon réticulé à 10% est composé de 90% de mésogènes ($x=0.9$) et de 10% de liens ($y=0.1$), dont la structure est représentée sur la Figure 1. L'orientation macroscopique des mésogènes a été réalisée pendant le processus de réticulation de la manière suivante : l'élastomère poly-domaine est suspendu sous atmosphère saturée en toluène et étiré par ajouts successifs de poids à l'une de ses extrémités jusqu'à obtenir un alignement uniforme des mésogènes ; cet alignement macroscopique est ensuite figé par la réaction de réticulation qui se poursuit. L'élastomère final obtenu après séchage se présente sous forme d'un film transparent, avec une orientation planaire unidirectionnelle des mésogènes. L'échantillon a été caractérisé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction des rayons X.

2.2 Technique expérimentale

Le module complexe de cisaillement a été mesuré en fonction de la fréquence et de la température au moyen d'un piézo-rhéomètre décrit précédemment par Stein et al. (2001). Le principe de mesure du dispositif consiste à appliquer à l'échantillon des déformations ϵ de très faible amplitude ($\leq 10^{-4}$) au moyen d'une céramique piézoélectrique vibrant en mode de cisaillement et à mesurer la contrainte σ transmise à travers l'échantillon au moyen d'une deuxième céramique. Le module complexe de cisaillement G est donné par le rapport déformation-contrainte $G = \sigma/\epsilon$. En pratique, l'échantillon est placé entre deux lames de verre, chacune d'elles étant collée sur une des céramiques. A cause de l'orientation planaire du directeur dans le plan du film, il est possible de réaliser des expériences en appliquant le

cisaillement parallèlement ou perpendiculairement au directeur et de déterminer $G'_{//}$ et G'_{\perp} . L'épaisseur de l'échantillon étudié dans ce travail est de $\sim 300 \mu\text{m}$ et sa surface de $\sim 0.5\text{cm}^2$. Il a été placé dans la cellule à $T \sim 30^\circ\text{C}$ et les mesures effectuées, par pas de 2°C , à température croissante jusqu'à 120°C .

3 Rappel théorique.

Les modules de cisaillement G'_{\perp} et $G'_{//}$ correspondant à un cisaillement respectivement perpendiculaire et parallèle au directeur sont donnés par [de Gennes (1980):

$$G'_{\perp} = C_{11} - C_{12} \quad (1)$$

$$G'_{//} = 2(C_{44} - D_2^2 / 4D_1) \quad (2)$$

où C_{11} , C_{12} et C_{44} sont les constantes élastiques classiques, alors que D_1 est le module de rigidité associé aux rotations relatives entre le directeur et le réseau et D_2 le module de rigidité associé au couplage entre les rotations relatives et la déformation appliquée.

Les équations (1) et (2) montrent que G'_{\perp} présente le comportement conventionnel d'un caoutchouc, alors que $G'_{//}$ est renormalisé par le couplage entre le directeur et le cisaillement. Puisque D_1 est toujours positif, l'effet de la renormalisation est de diminuer $G'_{//}$.

La condition d'élasticité molle s'écrit d'après [Olmsted (1994), Warner et al (1994) et Lubensky [Stenull et al (2004)] :

$$\tilde{C}_{44} = C_{44} - D_2^2 / 4D_1 = 0 \quad (3)$$

ce qui a pour conséquence d'annuler $G'_{//}$.

Dans le cas de l'élasticité semi-molle, la valeur de la constante élastique est différente de zéro ($\tilde{C}_{44} \neq 0$) mais reste petite, donnant $G'_{//} \neq 0$ mais petit. D'autre part, la théorie viscoélastique de ces matériaux prévoit que le temps de relaxation du directeur τ_n est beaucoup plus long que le temps de relaxation du réseau τ_E et qu'ils sont par conséquent séparés dans l'échelle des temps [Terentjev et al (2001)].

4 Résultats et discussion

4-1 Comportement du module de cisaillement en fonction de la température

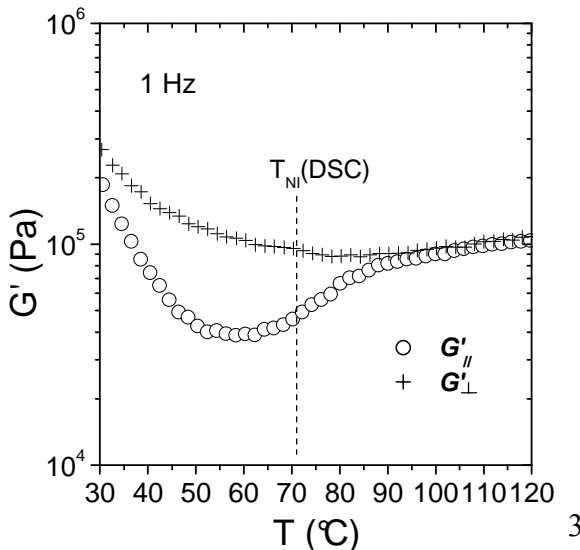


Fig.3 : Comportement de G' en fonction de la température, à la fréquence de 1 Hz. G'_{\perp} et $G'_{//}$ correspondent à un cisaillement appliqué perpendiculairement et parallèlement au directeur n . Les données obtenues pour $T > \sim 60^\circ\text{C}$ correspondent au régime hydro-dynamique, caractérisé par la valeur nulle de l'angle de perte ϕ (encart Figure 4).

La Figure 3 présente le comportement thermique de G' entre 30°C et 120°C, à la fréquence de 1 Hz, lorsque le cisaillement est appliqué perpendiculairement, respectivement parallèlement au directeur. On voit que la réponse mécanique est isotrope ($G'_{\perp} = G'_{\parallel}$) à haute température et devient anisotrope ($G'_{\perp} \neq G'_{\parallel}$) lorsque T décroît, jusqu'à ce que les effets de la transition vitreuse deviennent prédominants à basse température.

Cette anisotropie provient du fait qu'il y a absence de couplage entre le directeur et le cisaillement pour G'_{\perp} et couplage pour G'_{\parallel} , comme le prévoit la théorie de de Gennes. Il en résulte que la valeur maximale du rapport $G'_{\perp}/G'_{\parallel}$ déterminée dans le régime hydrodynamique est faible (~ 2.5), alors que celle attendue dans le cas de l'élasticité semi-molle devrait être importante.

D'autre part, la Figure 3 montre que l'anisotropie mécanique persiste plus de 20°C au-dessus de la température T_{NI} déterminée par DSC, ce qui indique que l'échantillon se trouve au-dessus du point critique mécanique prédit par de Gennes (1975). Ce point critique résulte de la contrainte appliquée à l'échantillon pendant la réticulation pour orienter macroscopiquement les mésogènes. La température de transition déterminée par DSC est de ce fait une température de transition virtuelle réminiscente de la température de transition nématique-isotrope.

4-2 Comportement du module de cisaillement en fonction de la fréquence.

Nous abordons maintenant la question de l'éventuelle séparation des échelles de temps entre la relaxation du directeur et celle du réseau, en considérant les résultats obtenus en fonction de la fréquence dans le cas de la géométrie parallèle.

La Figure 4 montre le comportement de G'_{\parallel} et de G''_{\parallel} en fonction de la fréquence à la température $T=62.3^{\circ}\text{C}$, qui correspond à l'anisotropie maximale observée dans le régime hydrodynamique.

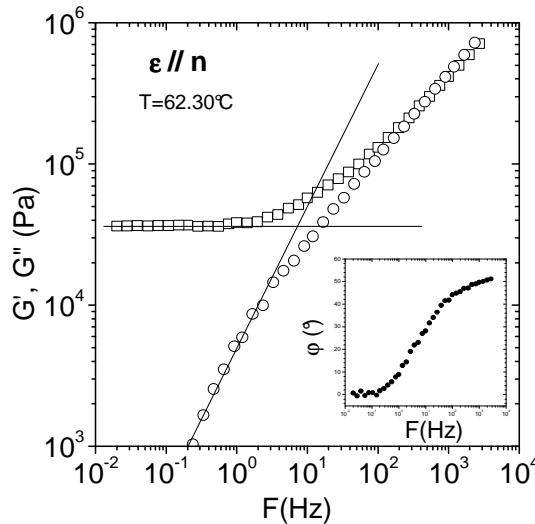


Fig.4 : Comportements de G'_{\parallel} et de G''_{\parallel} en fonction de la fréquence à $T=62.3^{\circ}\text{C}$. Les traits continus indiquent le régime hydrodynamique. Le temps de relaxation du mode le plus long du réseau τ_E est donné par l'intersection de ces deux droites ($\tau_E \sim 2 \times 10^{-2}$ s). La variation de l'angle de perte ϕ en fonction de la fréquence est donnée dans l'encart.

On peut constater que la partie basse fréquence de la réponse mécanique est caractérisée par une valeur constante de G'_{\parallel} sur près de deux décades en fréquence et par $G''_{\parallel} \sim f$. C'est la réponse typique de tout élastomère dans le régime hydrodynamique. A plus haute fréquence, on observe un comportement viscoélastique, caractérisé par une variation en loi puissance de type Rouse : $G'_{\parallel} \sim G''_{\parallel} \sim f^{0.5}$.

Le comportement observé à basse fréquence dans le régime hydrodynamique indique que la fréquence de relaxation du directeur est nécessairement égale ou supérieure à la fréquence de relaxation du réseau. Cette observation est corroborée par des expériences de diffusion de lumière [Schönstein et al (2001)], effectuées sur un élastomère similaire, qui montrent que le temps de relaxation du directeur est du même ordre de grandeur ($\sim 10^{-2}$ s) que le temps de relaxation du réseau, déterminé sur la Figure 4 par l'intersection de la variation hydrodynamique de $G'_{//}$ et de $G''_{//}$. Ces deux valeurs comparables confirment qu'il n'y a pas de séparation des échelles de temps entre la relaxation du directeur et la relaxation du réseau. Ces résultats ainsi que ceux obtenus en fonction de la température confirment les expériences que nous avons réalisées sur d'autres élastomères cristaux-liquides à chaînes latérales [Rogez et al (2006), Martinoty et al (2004)].

5 Conclusion

Nous avons étudié le comportement d'un élastomère cristal liquide soumis à une déformation de cisaillement dans le cas où le déplacement imposé est soit parallèle, soit perpendiculaire au directeur. Les résultats montrent l'existence d'une faible anisotropie du module de cisaillement G' , qui s'interprète simplement dans le cadre de la théorie de de Gennes, sans faire appel au concept d'élasticité semi-molle.

Nous avons également montré qu'il n'y a pas de séparation entre les échelles de temps associées à la relaxation du directeur et la relaxation du réseau polymère, contrairement à l'hypothèse de la théorie viscoélastique de ces matériaux.

Références

- Brand, H.R., Pleiner, P. & Martinoty, P. 2006 Selected macroscopic properties of liquid crystalline elastomers. *Soft Matter*, **2**, 182-186.
- de Gennes, P.G. 1980 Weak Nematic Gels. *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order*, (ed. W. Helfrich & G. Heppke), pp. 231-235. Springer, Berlin.
- de Gennes, P.G. 1975 Réflexions sur un type de polymères nématiques. *Comptes Rend. Acad. Sci. Paris B*, **281**, 101-103.
- Golubovic, L. & Lubensky, T.C. 1989 Nonlinear elasticity of amorphous solids. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1082-1085.
- Küpfer, J. & Finkelmann, H. 1991 Nematic elastomers: effect of the spacelength on the mechanical coupling between network anisotropy and nematic order. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 717-726.
- Martinoty, P. Stein, P. Finkelmann, H. Pleiner, H. Brand, H.R. 2004 Mechanical properties of monodomain side chain nematic elastomers. *Eur. Phys. J. E* **14**, 311-321.
- Olmsted, P. 1994 Rotational invariance and goldstone modes in nematic elastomers and gels. *J. Phys. II France*, **4**, 2215-2230.
- Rogez, D. Francius, G. Finkelmann, H. & Martinoty, P. 2006 Shear mechanical anisotropy of side chain liquid-crystal elastomers: Influence of sample preparation. *Eur. Phys. J. E* **20**, 369-378.

Stein, P. Assfalg, N. Finkelmann, H. & Martinoty, P. 2001 Shear modulus of polydomain, monodomain and non-mesomorphic side chain elastomers: influence of the nematic order. *Eur. Phys. J. E*, **4**, 255-262.

Stenull, O. & Lubensky, T.C. 2004 Anomalous elasticity of nematic and critically soft elastomers. *Phys. Rev. E* **69**, 021807 (25 pages).

Terentjev, E.M. & Warner, M. 2001 Linear hydrodynamics and viscoelasticity of nematic elastomers. *Eur. Phys. J. E*, **4**, 343-353.

Schönstein, M. Stille, W. & Strobl, G. 2001 Effect of the network on the director fluctuations in a nematic side group elastomer analysed by static and dynamic light scattering. *Eur. Phys. J. E*, **5**, 511-517.

Warner, M. Bladon, P. & Terentjev, E.M., "Soft elasticity" deformation without resistance in liquid crystal elastomers. *J. Phys. II France*, **4**, 93-102 (1994).